

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра аналитической химии

543(07)
Д182

Е.И. Данилина

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учебное пособие
для лабораторных работ

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2011

УДК 543.42(076.5)
Д182

*Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета*

Рецензенты:

Толчев А.В., д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой общетехнических дисциплин Челябинского государственного педагогического университета;

Белая Е.А., канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической и физической химии Челябинского государственного университета.

Д182 **Данилина, Е.И.**

Спектрофотометрический анализ: учебное пособие для лабораторных работ / Е.И. Данилина. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 34 с.

В учебном пособии представлены теоретические сведения и методические указания, необходимые для выполнения лабораторных работ по специальной дисциплине аналитического цикла "Спектрофотометрический анализ". Имеются подробные пошаговые инструкции по практическому выполнению работ, приготовлению необходимых реактивов, приведены алгоритмы расчетов. Каждая лабораторная работа сопровождается характеристикой конкретных анализируемых объектов и обоснованием условий определения. В конце работ приводятся вопросы для самоконтроля по тематике лабораторных работ.

УДК 543.42(076.5)

© Издательский центр ЮУрГУ

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ

В методах абсорбционной спектроскопии не измеряют абсолютных значений мощности падающего на поглощающий раствор и прошедшего через него потоков монохроматического излучения (I_0 и I).

Для оценки степени поглощения проводят сравнение мощности потоков излучения, прошедших через исследуемый (испытываемый) раствор и раствор сравнения. В качестве раствора сравнения используют растворитель (если реагирующие и сопутствующие компоненты не поглощают свет при выбранной длине волны) или раствор, который учитывает поглощение реагирующих компонентов (чаще всего комплексообразующего реагента) или сопутствующих компонентов (например, мешающих за счет собственной окраски).

Для учета загрязнений и потерь, происходящих в процессе подготовки анализируемого вещества к анализу и в ходе анализа, проводят так называемый "холостой" опыт, который моделирует условия проведения анализа пробы во времени, материал посуды, количество используемых реактивов и т.д. При сильно меняющейся величине загрязнений рекомендуется сравнивать каждый единичный результат анализа с непосредственно относящимся к нему "холостым" опытом. Если же величина загрязнений относительно постоянна, можно использовать среднюю величину, полученную из некоторого числа "холостых" опытов.

Для более точного учета "холостого" опыта его начинают со взятия навески. В качестве навески "холостой" пробы используют навеску материала, близкого по химическому составу к анализируемому, но не содержащего определяемого компонента. Так, при анализе простых углеродистых сталей используют металлическое железо (если n_2 – "холостая" проба, то в данном варианте $n_1 = n_2$, где n_1 – испытываемая проба). В другом варианте берут две навески анализируемого материала ($n_1 > n_2$). Для испытываемой и "холостой" проб используют одинаковые количества реактивов. Далее ведут расчет:

$$X_1 = Y + n_1 \cdot Z,$$

$$X_2 = Y + n_2 \cdot Z,$$

где X_1 и X_2 – найденные содержания определяемого компонента в исследуемом растворе и растворе "холостого" опыта;

Y – содержание определяемого компонента в используемых реактивах;

Z – содержание определяемого компонента в 1 г пробы.

Отсюда получим:

$$Z = \frac{X_1 - X_2}{n_1 - n_2}.$$

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ, необходимо ознакомиться со следующими рекомендациями:

1. Внимательно прочитать все, что касается предложенной работы, по данному руководству и постараться понять целесообразность проведения отдельных операций и стадий.

2. Строго следовать методике приготовления растворов и условиям проведения анализа. Особенно тщательно готовить стандартные растворы определяемого компонента. Объем стандартных растворов следует отмеривать с максимальной точностью градуированной пипеткой или бюреткой. Для приготовления серии растворов светопоглощающего соединения все необходимые реактивы добавлять последовательно в ряд стаканов или колб, тщательно перемешивая после добавления каждого реактива, затем проводить разбавление, пользуясь одной мерной колбой.

3. Кюветы для измерения оптической плотности тщательно вымыть концентрированной соляной кислотой, затем водой и, наконец, исследуемым раствором. Стенки кюветы тщательно высушить снаружи фильтровальной бумагой (кюветы высушивают изнутри только при работе с органическими растворителями, не смешивающимися с водой).

4. Кювету заполнить до такого уровня, чтобы поток излучения проходил через слой раствора, установить в кюветное отделение в строго определенное положение, чтобы избежать ошибок, связанных с отражением и рассеиванием излучений.

5. Прежде чем проводить измерения на приборах, необходимо внимательно прочесть инструкцию к прибору.

6. Отсчет по шкале прибора следует сделать несколько раз, повторив весь порядок измерений до получения воспроизводимых результатов. Иногда полезно также повторно наполнить кювету и произвести измерение вновь. Отсчет по шкале производить с точностью, указанной в паспорте прибора.

7. При проведении измерения следует выбрать оптимальную длину волны (светофильтр, при котором наблюдается максимальное светопоглощение) и толщину поглощающего слоя кюветы (максимальная оптическая плотность не должна превышать 1–1,2).

8. По окончании работы необходимо выключить прибор, вымыть кюветы и сдать их лаборанту. Рабочее место привести в порядок.

9. В рабочем журнале рекомендуется следующий порядок записей:

- а) название выполняемой работы;
- б) сущность работы, реакции;
- в) условия приготовления растворов;
- г) ход анализа;
- д) результаты измерения (запись вести в форме таблиц и графиков).

Аналитические определения, относящиеся к различным областям применения спектрофотометрии, описаны в соответствии с литературными источниками [1–5].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ПРЯМОЕ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

1.1. Сущность метода

При содержании кремния меньше 0,3% присутствие его практически не влияет на свойства металла. Увеличение содержания кремния выше 0,5% повышает стойкость металла к коррозии, поэтому кремний специально добавляют в легированные стали. Стали большинства марок содержат кремний в пределах от 0,1 до 1%. Находящийся в стали кремний может присутствовать в трех формах:

- а) в виде твердого раствора кремния в железе;
- б) в форме неокисленного кремния – преимущественно в виде силицидов железа и марганца типа FeSi и MnSi или в виде более сложных соединений – би-силицидов, например, FeMnSi ;
- в) в форме окисленного кремния, т.е. в виде силикатов типа: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и т.п., входящих в состав неметаллических включений.

При анализе стали обычно определяют общее содержание кремния. При обработке исследуемого образца минеральными кислотами или их смесями все соединения кремния разлагаются (за исключением $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), образуя кремниевую кислоту, значительная часть которой остается в растворе в виде золя; меньшая часть выпадает в осадок в виде геля. Чтобы исключить образование геля кремниевой кислоты, рекомендуются "мягкие" условия растворения навески образца.

Кремний определяют фотометрически почти исключительно в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты или – после ее восстановления – в виде кремнемолибденовой сини.

Растворимая монокремниевая кислота реагирует с молибденовой кислотой при pH 1,5–2,6 с образованием растворимой комплексной β -кремнемолибденовой гетерополикислоты $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, которая максимально поглощает электромагнитное излучение при $\lambda = 300$ нм (молярный коэффициент погашения составляет $2 \cdot 10^4$ при $\lambda = 300$ нм и $2,2 \cdot 10^3$ при $\lambda = 400$ нм).

При более высоких значениях pH (4–4,6) при нагревании образуется другая форма, α -кремнемолибденовая кислота, более устойчивая, чем β -форма, но ее поглощение при 400 нм в два раза меньше. Установлено также существование третьей формы кремнемолибденовой гетерополикислоты – γ -формы. На образование отдельных форм кремнемолибденовой гетерополикислоты, кроме pH и температуры, оказывает влияние соотношение концентраций реагирующих компонентов и степень полимеризации ионов молибдата. В среде с pH > 7 устойчивы ионы MoO_4^{2-} , но в кислом растворе они полимеризуются.

В соответствующих условиях желтые гетерополикислоты восстанавливаются до соединений, окрашенных в синий цвет, причем условия реакции подбираются такими, чтобы до Mo (V) восстанавливался именно молибден, содержащийся в гетерополикислоте, но не в свободной молибденовой кислоте. Молярный ко-

эффицент погашения восстановленной кремномолибденовой гетерополикислоты равен $2 \cdot 10^4$ при $\lambda = 610\text{--}620$ нм. В кремномолибденовой сини два или четыре атома молибдена находятся в виде Мо (V). Окраску восстановленной кремномолибденовой гетерополикислоты объясняют резонансом электрона между атомами молибдена разной степени окисления.

Для восстановления желтой кремномолибденовой кислоты применяют олово (II), железо (II), аскорбиновую кислоту, сульфит натрия и т.д. Часто пользуются смесями восстановителей. Для предотвращения частичного восстановления изополимолибденовой кислоты кремномолибденовую кислоту необходимо восстанавливать в довольно кислой среде. Известно, что кремномолибденовая кислота образуется в слабокислой среде, и после образования уже не разлагается даже при значительном повышении кислотности (до 3–3,6 н. H_2SO_4). В зависимости от формы кремномолибденовой кислоты и условий восстановления образуются продукты реакции, у которых несколько различаются кривые светопоглощения, высота максимумов светопоглощения и устойчивость. Если восстановление кремномолибденовой гетерополикислоты проводят в органической среде после экстракции, то характеристики полос поглощения зависят от редокс-потенциала восстановителя, природы минеральной кислоты в водной фазе и природы сопутствующих металлов.

Определению кремния в виде гетерополикислоты мешает присутствие фосфора (V), мышьяка (V) и германия. Мешающие компоненты должны быть предварительно удалены, например, экстракционным путем или замаскированы добавлением щавелевой кислоты, винной или лимонной кислот. Если перед добавлением восстановителя содержание серной кислоты доведено до 2–3,5 н., то комплексы фосфора и мышьяка с молибденом разрушаются.

1.2. Необходимые приборы и реактивы

Фотоколориметр КФК-2МП или КФК-2.

Стандартный раствор кремния с содержанием 0,2 мг/мл кремния готовят следующим образом: навеску силиката натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ массой 2,0238 г растворяют в небольшом количестве воды, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют до метки 0,1 М NaOH и перемешивают. Хранят раствор в полиэтиленовой посуде. Раствор нуждается в стандартизации (ацидиметрически по фенолфталеину).

Аммония молибдат, 5%-ный раствор.

Сульфат железа (II)–аммония (соль Мора), 4%-ный раствор, готовят следующим образом: 40 г препарата соли растворяют в 500 мл воды и вливают в 500 мл разбавленной серной кислоты (1:4). Нагревают до полного растворения навески и получения прозрачного раствора. Применяют охлажденным.

Аммония персульфат, 10%-ный раствор (свежеприготовленный).

Кислота азотная (1:3).

Кислота серная (1:3) и (1:99).

Железо металлическое, не содержащее кремний.

1.3. Ход определения

Навеску исследуемого образца стали 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл. В случае отсутствия исследуемого образца стали пользуются имитирующими образцами. С этой целью к навеске металлического железа, не содержащего кремний, массой 0,1 г добавляют определенное количество стандартного раствора кремния (последнюю операцию проводит преподаватель). Определение кремния дублируют, т.е. проводят анализ из двух параллельных навесок. Одновременно строят градуировочный график: в шесть конических колб вместимостью 100 мл помещают по 0,1 г металлического железа, затем в пять из них вводят стандартный раствор кремния в количестве 2, 4, 6, 8 и 10 мл, что соответствует 0,4–2 мг кремния. Шестая колба служит для приготовления раствора "холостого" опыта, содержащего все реагенты, кроме кремния. Во все колбы приливают по 10 мл горячей разбавленной азотной кислоты (1:3), закрывают колбы часовыми стеклами или тигельными крышками и проводят растворение на водяной бане при температуре 80–90°C.

По окончании растворения снимают стекла (крышки) и продолжают нагревание до удаления оксидов азота. В горячие растворы приливают по 2 мл раствора персульфата аммония и продолжают нагревание еще 5–10 мин. Затем растворы охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерные колбы вместимостью 100 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Аликвотную часть полученных растворов 5 мл переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, прибавляют 10 мл разбавленной серной кислоты (1:99), 5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и дают постоять 5 минут. Затем приливают 10 мл разбавленной серной кислоты (1:3), перемешивают и через минуту разбавляют до метки раствором соли Мора.

Окрашенные в синий цвет растворы перемешивают и через 5 мин фотометрируют с выбранным светофильтром в выбранной кювете относительно раствора "холостого" опыта. По найденной оптической плотности раствора исследуемого образца, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание кремния.

1.4. Вопросы для самоконтроля

1. В каких средах и в какой форме кремниевая кислота взаимодействует с молибденовой кислотой? Какие при этом образуются соединения и в чем их различия?

2. Объясните целесообразность выбранных условий разложения исследуемой пробы стали.

3. Как проводят восстановление молибдена в гетерополикислоте и с какой целью?

4. Какие компоненты мешают определению кремния, как устраняют их влияние?

5. Какие методы используют для определения макроколичеств кремния и какими приемами пользуются для увеличения чувствительности фотометрического определения кремния с использованием кремнемолибденовой гетерополикислоты?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЛИ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ДОБАВОК

2.1. Сущность метода

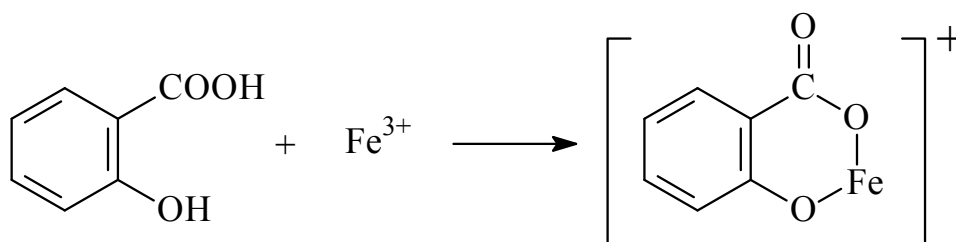
При сравнении оптической плотности исследуемого фотометрируемого раствора A_x и оптической плотности того же раствора, но с добавкой известного количества определяемого вещества A_{x+A} обычно выражают концентрацию определяемого вещества в фотометрируемом растворе как

$$C_x = C_A \frac{A_x}{A_{x+A} - A_x}.$$

Возможно нахождение концентрации вещества в исследуемом растворе и графическим путем.

Лекарственные препараты, представляющие собой производные ароматических кислот (бензойная, салициловая, ацетилсалициловая кислота), как правило, мало растворимы в воде. В больших количествах их можно определять алкалиметрическим титрованием в этаноле, однако фотометрическое определение является более чувствительным.

Для определения содержания салициловой кислоты используют красно-фиолетовый комплекс с железом (III) состава 1:1, образующийся в кислой среде:



Максимум поглощения продукта реакции находится при $\lambda = 530$ нм, максимальное значение молярного коэффициента погашения $\varepsilon = 2,6 \cdot 10^3$. Если в образце присутствует ацетилсалициловая кислота или другие эфиры салициловой кислоты, то предварительно образец подвергают щелочному гидролизу.

2.2. Необходимые приборы и реактивы

Фотоколориметр КФК-2МП или КФК-2.

рН-метр-милливольтметр Мультитест ИПЛ-311(111).

Стандартный раствор ацетилсалициловой кислоты с концентрацией 1 мг/мл готовят следующим образом: 0,1000 г препарата растворяют в ацетоне, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки ацетоном и перемешивают. Хранят в посуде, плотно закрытой пробкой.

Раствор железа (III) с концентрацией 0,18 М готовят следующим образом: 40 г нитрата железа $Fe(NO_3)_3$ помещают в стакан вместимостью 1000 мл, растворяют при умеренном нагревании в 120 мл разбавленной соляной кислоты (1 М),

переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Аммиак, водный раствор с концентрацией 2 г/л.

Соляная кислота, 1 М раствор, готовят соответствующим разбавлением концентрированной соляной кислоты.

Гидроксид натрия, 1 М раствор, готовят из сухого препарата NaOH или 45%-ного раствора NaOH соответствующим разбавлением.

2.3. Ход определения

Таблетку лекарственного препарата, содержащего ацетилсалициловую кислоту, измельчают в ступке. Навеску 0,1000 г растворяют в ацетоне, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют до метки ацетоном и перемешивают.

Из полученного раствора отбирают три аликвотные части по 2,0 мл в три конические колбы вместимостью 25-50 мл (колбы № 1, 2, 3). В первую колбу добавляют 3 мл ацетона, во вторую колбу – 1,5 мл стандартного раствора ацетилсалициловой кислоты и 1,5 мл ацетона, а в третью колбу – 3 мл стандартного раствора ацетилсалициловой кислоты. Затем в каждую из колб вводят по 2 мл 1 М раствора NaOH, 5 мл воды, перемешивают и выдерживают на водяной бане (80–90°C) в течение 30-40 мин. К растворам, охлажденным до комнатной температуры, приливают последовательно, тщательно перемешивая раствор каждый раз, по 2 мл 1 М HCl, 5 мл 0,18 М раствора железа (III) и 5 мл раствора аммиака с концентрацией 2 г/л. Растворы переводят в стаканчики вместимостью 50 мл и проверяют на рН-метре значение рН. В случае необходимости устанавливают оптимальные значения, а именно $\text{pH} = 2,0 \pm 0,2$, затем переводят в мерные колбы вместимостью 25 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоколориметре с выбранным светофильтром и кюветой. В качестве раствора сравнения используют раствор "холостого" опыта, содержащий все используемые реактивы, кроме ацетилсалициловой кислоты.

Рассчитывают массовую долю (в процентах) ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате.

2.4. Вопросы для самоконтроля

1. Провести сравнение аналитического и графического варианта метода добавок по точности.

2. Каково строение ацетилсалициловой кислоты? Знаете ли вы другие производные салициловой кислоты, применяемые в качестве лекарственных средств?

3. Почему для определения салициловой кислоты и ее производных используется комплекс, образующийся в кислой среде, причем в узком интервале рН $2,0 \pm 0,2$?

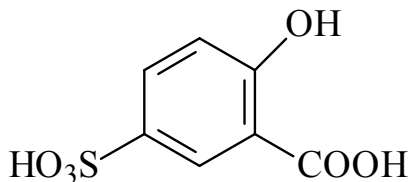
4. Рассчитать избыток железа по отношению к ацетилсалициловой кислоте в фотометрируемом растворе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДОБАВОК ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) В СОЛЯХ НИКЕЛЯ

3.1. Сущность метода

Сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфобензойная кислота)



образует с ионами железа (III) три различно окрашенных комплекса, отличающихся друг от друга также и по составу. При pH 2–3 в растворе существует красно-фиолетовый комплекс с соотношением железо : реагент = 1:1, в слабокислой среде – комплекс состава 1:2 красно-коричневого цвета, а при pH 8–10 устойчив желтый комплекс с соотношением компонентов 1:3. При pH 12 сульфосалицилат железа начинает разрушаться с выделением осадка основных солей и гидроксида железа.

Присутствие в исследуемом растворе посторонних катионов, образующих с сульфосалициловой кислотой бесцветные комплексные соединения (например, Al^{3+}), требует дополнительного расхода реактива. С металлами, обладающими хромофорными свойствами, сульфосалициловая кислота дает окрашенные комплексы. Так, появление зеленой окраски в растворе "холостого опыта" может быть связано с образованием салицилата меди или салицилата никеля, а появление синей окраски – с образованием аммиачных комплексов меди и никеля при pH 8-10. Для маскирования меди в раствор добавляют тиосульфат натрия или тиомочевину, а мешающее влияние никеля учитывают введением последнего в раствор "холостого" опыта.

Для определения содержания железа можно использовать любой из трех комплексов с сульфосалициловой кислотой, однако предпочитают чаще всего желтый комплекс, образующийся в щелочной среде. Максимум поглощения этого комплекса находится в области 420-430 нм, а максимальное значение молярного коэффициента погашения $(5,5\text{--}5,8) \cdot 10^3$.

Фотометрическое определение ведут методом добавок, находя неизвестную концентрацию определяемого вещества C_x расчетным (аналитическим) либо графическим методами.

3.2. Необходимые приборы и реактивы.

Фотоколориметр КФК-2МП или КФК-2.

pH-метр-милливольтметр Мультитест ИПЛ-311(111).

Стандартный раствор железа (III) с концентрацией 0,5 мг/мл готовят следующим образом: навеску металлического железа массой 0,5000 г растворяют в 30 мл серной кислоты, разбавленной 1:5, по окончании растворения окисляют по каплям концентрированной азотной кислотой и кипятят ≈ 10 мин до удаления ок-

сидов азота. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор железа с концентрацией 0,05 мг/мл готовят соответствующим разбавлением из стандартного раствора; пользуются свежеприготовленным раствором.

Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.

Раствор соли никеля с концентрацией 0,1 г/мл готовят следующим образом: 248 г препарата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации "х.ч." или "ч.д.а" растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Аммиак, 10%-ный раствор.

3.3. Ход определения

Контрольный (исследуемый) образец соли никеля, содержащий железо, помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, а в случае отсутствия такого контрольного образца пользуются имитирующими растворами. С этой целью в две мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 5 мл раствора соли никеля, не содержащего железа, затем во вторую колбу добавляют определенное количество стандартного раствора железа с концентрацией 0,5 мг/мл (последнюю операцию проводит преподаватель). Оба раствора разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Из полученных растворов отбирают аликвотные части 5 мл в четыре мерные колбы вместимостью 50 мл, причем из раствора, не содержащего железа, отбирают одну аликвоту (колба № 1), а из раствора, содержащего железо, три аликвотные части (колбы № 2, 3, 4). В третью колбу добавляют 1,5 мл рабочего раствора железа с концентрацией 0,05 мг/мл, а в четвертую колбу – 3 мл этого же раствора. Затем в каждую из колб приливают по 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 5 мл 10%-ного раствора аммиака. Доводят до метки водой, тщательно перемешивают и измеряют значения оптической плотности A_x , $A_{x+a'}$ и $A_{x+a''}$ при выбранном светофильтре и кювете, используя в качестве раствора сравнения раствор соли никеля в первой пробе.

Находят содержание железа в контрольном образце соли никеля расчетным и графическим методами. Описанный ход анализа повторяют по крайней мере дважды и проводят обработку полученных результатов анализа.

3.4. Вопросы для самоконтроля

1. Достоинства и недостатки метода добавок, в сравнении с использованием градуировочного графика.

2. Функциональные группы сульфосалициловой и салициловой кислоты. Сравнение этих реагентов и их комплексов с Fe (III) по свойствам.

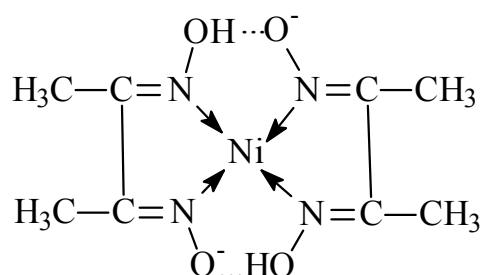
3. Преимущества варианта определения железа в щелочной среде.

4. Уравнение реакции образования аналитической формы железа и предполагаемая структура этой формы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА И ОКИСЛИТЕЛЯ

4.1. Сущность метода

Для фотометрического определения никеля большое значение имеет метод с использованием диметилглиоксима (реактива Чугаева). Диметилглиоксим ($\text{H}_2\text{Дмг}$) образует с двухзарядным ионом никеля красный нерастворимый в воде комплекс состава 1:2, который экстрагируется хлороформом и другими органическими растворителями.



В присутствии окислителей, например, бромной воды или персульфата аммония, образуется также красный, но растворимый в воде и не экстрагирующийся комплекс никеля (IV) с соотношением компонентов 1:3, вероятно, состава $[\text{Ni}(\text{Дмг})_3]^{2-}$. Раствор этого комплекса в воде имеет максимум поглощения при 450 нм ($\varepsilon = 1,6 \cdot 10^4$).

Реакция никеля с диметилглиоксимом представляет собой одну из самых селективных в аналитической химии. Определение никеля в водном растворе в виде хелата Ni^{4+} более чувствительно, но несколько менее селективно (даже в присутствии тартрата и цитрата), чем определение в виде ($\text{H}_2\text{Дмг}$).

Дифференциальный метод измерения оптической плотности нашел широкое применение для определения высоких содержаний элементов. Сущность метода состоит в том, что оптические плотности исследуемого и стандартного окрашенных растворов измеряют не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением или к раствору "холостого" опыта, а по отношению к окрашенному раствору, в котором содержится определяемый компонент с концентрацией C_0 (близкой к концентрации исследуемого раствора).

В основе дифференциальной фотометрии лежит пропорциональная зависимость разности оптических плотностей исследуемого раствора A_x и раствора сравнения A_0 от разности концентраций соответствующих растворов, т.е. исследуемого (C_x) и раствора сравнения (C_0)

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_0).$$

Графически эта зависимость будет выражаться прямой линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей C_0 .

4.2. Необходимые приборы и реактивы

Фотоколориметр КФК-2МП или КФК-2.

Стандартный раствор никеля с концентрацией 0,5 мг/мл готовят следующим образом: 2,3930 г препарата $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, подкисляют для большей устойчивости 3–4 мл концентрированной серной кислоты, разбавляют водой до 1 л и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор никеля с концентрацией 50 мг/л готовят разбавлением стандартного раствора в день употребления.

Натрия гидроксид, 5%-ный раствор (хранят в полиэтиленовой посуде).

Аммония персульфат, 5%-ный раствор (свежеприготовленный).

Диметилглиоксим, 2%-ный раствор в 5%-ном растворе NaOH.

Калия-натрия тартрат, 20%-ный раствор.

4.3. Ход определения

Начинают анализ с построения градуировочного графика. С этой целью в ряд мерных колб вместимостью 100 мл приливают последовательно, перемешивая после добавления каждого реактива, 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 мл стандартного раствора никеля, 5 мл раствора тартрата, 20 мл раствора NaOH, 5 мл раствора персульфата и 5 мл раствора диметилглиоксима. Тщательно перемешивают, доводят до метки водой, снова перемешивают.

Через 10–15 мин измеряют оптическую плотность растворов с выбранным светофильтром в кюветах с толщиной слоя 0,5 см. В качестве нулевого раствора используют раствор, содержащий 1 мг никеля в 100 мл. Измерения оптической плотности с концентрацией большей, чем в нулевом растворе, проводят как обычно, а при измерениях концентраций меньших, чем в нулевом растворе, – в обратном порядке, принимая во внимание, что значения оптической плотности в этом случае записываются со знаком "–".

Одновременно получают у преподавателя раствор исследуемой (контрольной) пробы и определяют в ней содержание никеля по градуировочному графику. Исследуемая проба содержит ориентировочно от 50 до 200 мг никеля (ее готовит преподаватель, пользуясь стандартным раствором никеля с концентрацией 50 мг/мл и мерной колбой вместимостью 100 мл). Исследуемую пробу разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают две или три аликвотных части по 1 мл в ряд конических колб вместимостью 100–150 мл, добавляют те же реактивы и в той же последовательности, что и к градуировочным растворам, тщательно перемешивая смесь после каждого добавления. Затем количественно переводят растворы в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Фотометрируют и определяют содержание никеля по дифференциальному градуировочному графику.

4.4. Вопросы для самоконтроля

1. Сущность дифференциальной фотометрии и выбор раствора сравнения.
2. Мешающие компоненты и роль тартрата натрия в данных определениях.
3. Чем отличаются условия образования хорошо растворимого и плохо растворимого комплексных соединений никеля с диметилглиоксимом?
4. Метод добавок в условиях интенсивно поглощающей свет матрицы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДА С АЛИЗАРИНКОМПЛЕКСОНАТОМ ЛАНТАНА МЕТОДОМ ДВУХВОЛНОВОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

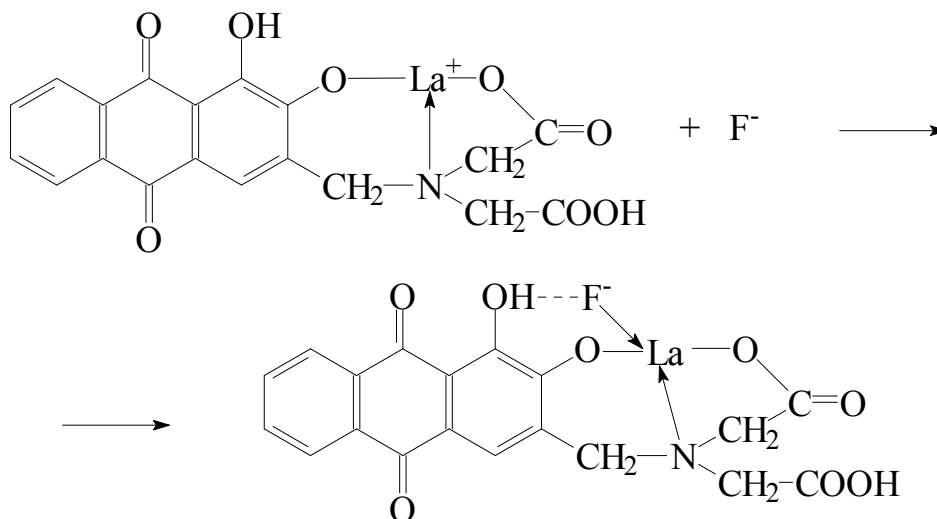
5.1. Сущность метода

Двухволновая спектрофотометрия является одним из приемов улучшения метрологических характеристик фотометрического определения. Если в методах обычной одноволновой фотометрии оптическая плотность определяемого компонента (аналитической формы) измеряется при одной длине волны, близкой к длине волны максимального светопоглощения, то здесь выбираются две аналитические волны, λ_1 и λ_2 , одна из которых близка к $\lambda_{\max}$. Измеряют оптические плотности исследуемого раствора и, в соответствии с правилом аддитивности, находят

$$\Delta A = A(\lambda_1) - A(\lambda_2) = [\varepsilon(\lambda_1) - \varepsilon(\lambda_2)] \cdot l \cdot C.$$

Часто бывает, что в фотометрируемой системе одновременно присутствует два окрашенных соединения: комплекс определяемого компонента и незакомплексованный хромофорный реагент. Разности оптических плотностей для каждого из них при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 пропорциональны концентрации определяемого компонента так же, как оптические плотности растворов комплекса, измеренных при одной длине волны (например, λ_1). Сравнение градуировочных графиков, полученных методами двухволновой и обычной спектрофотометрии, показывает, что первый метод позволяет повысить чувствительность определения.

Ализаринкомплексонат лантана или церия, комплекс красного цвета, при взаимодействии с фторид-ионом образует разнолигандный комплекс, окрашенный в синий цвет:



Окраска тройного комплекса развивается в течение нескольких часов, однако в присутствии ацетона или другого органического растворителя, смешивающегося с водой (20-25%), время развития окраски уменьшается до 25-30 минут.

В водно-ацетоновых растворах оптимальное значение pH составляет 4,6 – 5,5. Чтобы установить узкий интервал pH, используют чаще всего ацетатные буферные растворы. Комплексные соединения, образованные в уксуснокислой сре-

де, имеют отчетливо выраженный анионный характер, т.е. ацетат-ионы способны замещать молекулы воды, связанные координационно с лантаном.

В этих условиях спектры поглощения растворов ализаринкомплексона (АК) и двойного комплексного соединения (АК-La) имеют максимум при 435 нм и 540 нм, в то время как спектр поглощения тройного комплекса (АК-La-F) имеет ярко выраженный максимум поглощения при 575 нм и перегиб при 610 нм. Оптическую плотность растворов тройного комплекса обычно рекомендуют измерять при $\lambda = 610-620$ нм, т.к. при этой длине волны меньше поглощение "холостого" опыта. Использование двухволновой спектрофотометрии позволяет повысить чувствительность определения, поскольку оптическую плотность раствора измеряют и на пике поглощения (переходящем в отрицательную область при измерении относительно интенсивно окрашенного "холостого" опыта), и на перегибе.

5.2. Необходимые приборы и реактивы

Фотоколориметр КФК-2МП или КФК-2.

Стандартный раствор фторида натрия с содержанием фторид-иона 0,2 мг/мл готовят следующим образом: 0,2211 г NaF ("х.ч." или "ч.д.а.") растворяют в воде, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Рабочий раствор с концентрацией фторид-иона 5 мкг/мл готовят из стандартного раствора разбавлением в день употребления.

Раствор нитрата лантана 0,02 М готовят следующим образом: 4,324 г препарата $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, разбавляют до 500 мл в мерной колбе дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Составной раствор реагента: 0,3859 г ализаринкомплексона суспендируют в 100 мл дистиллированной воды, добавляют 18 мл 1%-ного раствора NaOH, 200 г уротропина и 300 мл ледяной уксусной кислоты; после растворения переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, приливают 50 мл 0,02 М нитрата лантана, разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают.

NaOH, 1%-ный раствор.

Уксусная кислота, ледяная.

Уротропин.

5.3. Ход определения

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 25 мл отбирают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 мл рабочего раствора фторида с концентрацией 5 мкг/мл. В каждую колбу приливают по 5 мл составного раствора реагента и 6 мл ацетона. Доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 25-30 мин измеряют оптическую плотность по отношению к раствору сравнения. Оптическую плотность раствора сравнения измеряют по отношению к воде. В качестве раствора сравнения используют раствор ализаринкомплексоната лантана; для его приготовления в мерную колбу вместимостью 25 мл помещают 5 мл составного раствора реагента, 6 мл ацетона, доводят водой до метки.

Измеряют оптическую плотность растворов по отношению к раствору "холостого" опыта в видимом диапазоне спектра (если нет спектрофотометра, то при всех светофильтрах фотоэлектроколориметра) и выбирают из них такие две длины волны, λ_1 и λ_2 , при которых наблюдаются наибольшие (по модулю) отрицательные и положительные значения оптической плотности. Значения оптической плотности со знаком "-" получаются, когда измерение проводится в обратном порядке: первым в ход светового потока выставляется исследуемый раствор, а затем – раствор сравнения.

Получают два градуировочных графика $y = a + bx$: один по обычному фотометрическому методу (измерение при оптимальной аналитической длине волны); второй – по двухволновому методу (сумма измерений оптической плотности при λ_1 и λ_2). Обработывают параметры градуировочных графиков (a и b) в соответствии с методами регрессионного анализа, получают S_a , S_b , Δa и Δb .

Рассчитывают предел обнаружения из уравнения регрессии градуировочного графика по следующей формуле ($t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента):

$$C_{\min,P} = \frac{t_{p,f}(S_a + \bar{C}S_b)}{b + t_{p,f}S_b}$$

Рассчитывают молярный коэффициент погашения для одноволнового и двухволнового определения, пользуясь угловым коэффициентом градуировочного графика и его доверительным интервалом. Сравнивают данные по чувствительности определения обоими методами между собой.

Для сравнения воспроизводимости отбирают два исследуемых раствора (вблизи начала и конца градуировочного графика), каждый в пяти параллелях. Проводят измерение оптической плотности при выбранных длинах волн, и по соответствующим градуировочным графикам рассчитывают результат определения введенного количества фторида, с доверительным интервалом $\Delta X = S_{\bar{x}} \cdot t_{p,f}$, в котором стандартное отклонение среднего рассчитывается по формуле:

$$S_{\bar{x}} = \frac{1}{b} \sqrt{S_{yx}^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{n(\bar{y}_{\text{ан}} - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]},$$

где n – число точек градуировочного графика; m – число параллельных определений пробы; число степеней свободы составляет $f = n-2$, а не $m-1$.

5.4. Вопросы для самоконтроля

1. К какому классу координационных соединений относятся двойной и тройной комплексы АК-La и АК-La-F?
2. Какое влияние на комплексообразование оказывают ацетон и ацетат?
3. Что представляет собой составной раствор реагента, каковы цели его приготовления?
4. Какие вам известны косвенные методы фотометрического определения фторида? На чем они основаны?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА
В ТОВАРНЫХ ПРЕПАРАТАХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
И УСЛОВНЫХ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОДУКТОВ
РЕАКЦИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

6.1. Сущность метода

Определение содержания основного вещества целесообразно проводить в товарных препаратах органических реагентов, которые могут содержать исходные реагенты для синтеза, продукты побочных реакций синтеза и продукты разложения реагентов, особенно при их длительном хранении. После очистки вещества в препарате могут присутствовать только соли щелочных (иногда щелочно-земельных) элементов и кристаллизационная вода.

Известный метод фотометрического титрования солями металлов применяют для оценки чистоты реагентов, которые дают контрастные цветные реакции и образуют прочные комплексные соединения определенного состава с элементами. Выбирают системы с разными титрантами (солями металлов). Предварительно находят оптимальные условия титрования и проводят стандартизацию растворов титрантов химическими методами: гравиметрически или титриметрически (например, титрование комплексоном III в присутствии соответствующего металл-индикатора).

Для определения чистоты товарного препарата ализаринкомплексона (АК) квалификации "ч.д.а" используют результаты фотометрического титрования раствора реагента стандартными растворами солей металлов (в данном случае солей железа (III) и лантана). Содержание основного вещества в реагенте вычисляют исходя из того, что в выбранных условиях образуются продукты реакций стехиометрического состава с соотношением АК : La = 1 : 1 и АК : Fe = 1 : 1.

Содержание основного вещества в препарате реагента (X) в процентах по массе (мас.%) вычисляют по формуле

$$X = V_{\text{экв}} \cdot K \cdot 100 / V,$$

где $V_{\text{экв}}$ – абсцисса точки эквивалентности, выраженная в мл титранта (раствора соли металла с концентрацией 0,002 М);

V – взятое для титрования количество рабочего раствора АК в мл;

K – фактор пересчета, равный отношению действительной, т.е. установленной по результатам комплексонометрического титрования, концентрации раствора соли металла к номинальной концентрации (0,01 М).

Условная константа устойчивости комплекса β'_{MR} (пренебрегаем протеканием конкурирующих реакций) рассчитывается, исходя из общих соображений:

$$\beta = \frac{[\text{MR}]}{[\text{M}][\text{R}]} = \frac{C_k}{(C_M - C_k)(C_R - C_k)},$$

где C_k – равновесная концентрация комплекса;

C_M , C_R – общие концентрации металла и реагента в фотометрируемых растворах.

Равновесные концентрации компонентов вычисляют исходя из того, что в выбранных условиях титрования при аналитической длине волны растворы продуктов реакции подчиняются основному закону светопоглощения:

$$\begin{aligned}[\text{MR}] &= C_k = A / \varepsilon \cdot l, \\[M] &= C_M - C_k = C_M - A / \varepsilon \cdot l, \\[R] &= C_R - C_k = C_R - A / \varepsilon \cdot l,\end{aligned}$$

где A – оптическая плотность фотометрируемых растворов комплекса в моменты титрования, когда достигнуто состояние, близкое к точке эквивалентности;

ε – среднее значение молярного коэффициента погашения комплекса при длине волны $\lambda_{\text{эфф}}$;

l – толщина поглощающего слоя кюветы, в см.

Следовательно, необходимо вычислить среднее значение молярного коэффициента погашения при $\lambda_{\text{эфф}}$:

$$\varepsilon = A_{\text{пр}} / C_{k,\text{пр}} \cdot l = A_{\text{пр}} / C_R \cdot l,$$

где $A_{\text{пр}}$ – предельные значения оптической плотности фотометрируемых растворов;

$C_{k,\text{пр}}$ – предельные значения концентрации комплекса;

C_R – концентрация реагента в фотометрируемых растворах, которая рассчитывается исходя из концентрации рабочего раствора реагента и фактора разбавления.

Значение $\beta'_{\text{MR}} \approx 1 \cdot 10^6$ следует рассматривать как минимальное для обеспечения ошибки титрования, обусловленной неколичественным протеканием реакции, не более 1%.

6.2. Необходимые приборы и реактивы

Фотоколориметр КФК-2 или КФК-2МП.

pH-метр-милливольтметр Мультитест ИПЛ-311(111).

Стандартный раствор лантана азотнокислого, 0,01 М раствор, готовят следующим образом: 2,1645 г препарата $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, разбавляют водой до 500 мл с помощью мерной колбы и перемешивают. Стандартизацию проводят комплексонометрическим методом. С этой целью в ряд конических колб вместимостью 250 мл отбирают по 15 мл и 10 мл раствора лантана, приливают по 5 мл ацетатного буферного раствора с pH 5,5, несколько капель ксиленолового оранжевого, доводят до общего объема приблизительно 60-80 мл и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода окраски из красно-фиолетовой в желтую.

Рабочий раствор лантана азотнокислого, 0,002 М, готовят из 0,01 М раствора разбавлением водой в день употребления.

Стандартный раствор железа с концентрацией 0,05 М готовят следующим образом: навеску металлического железа массой 2,7933 г помещают в стакан, растворяют при умеренном нагревании в 50-70 мл смеси соляной и азотной кислот 3:1, кипятят до удаления оксидов азота. Полученный раствор охлаждают до ком-

натной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают. Можно приготовить раствор железа (III) из соли, но в этом случае необходимо проводить его стандартизацию комплексометрическим методом. С этой целью в ряд конических колб вместимостью 250 мл отбирают по 15 мл и 10 мл раствора железа (III) с концентрацией 0,5 мг/мл, разбавляют водой приблизительно до 60-80 мл, нагревают до температуры, близкой к 60°C, и титруют 0,01 М раствором комплексона III в присутствии нескольких капель сульфосалициловой кислоты до перехода окраски из красной в желтую.

Рабочий раствор железа (III) с концентрацией 0,002 М готовят из стандартного раствора соответствующим разбавлением водой в день употребления; значение pH подготовленного таким образом раствора должно быть близко к 1,5.

Раствор ализаринкомплексона с концентрацией 0,01 М, готовят следующим образом: 0,3853 г товарного препарата ализаринкомплексона растворяют в 5 мл смеси, содержащей 2,5 мл 25%-ного раствора аммиака и 2,5 мл ледяной уксусной кислоты (растворение проводят в стакане емкостью 150 мл или ступке, тщательно растирая смесь до полного растворения основного вещества). Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Рабочий раствор ализаринкомплексона, 0,002 М, готовят из 0,01 М раствора следующим образом: определенную часть исходного раствора пропускают через фильтр средней плотности, отбирают аликвотную часть фильтрата 20 мл и разбавляют до 100 мл водой.

Уротропин (гексаметилентетраамин), 1 М раствор, готовят растворением 140 г препарата в воде, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Уксусная кислота, 1 М раствор, готовят из ледяной уксусной кислоты, контролируя плотность при помощи ареометра.

Ацетатные буферные растворы с pH 5,0 и 5,5 готовят из 1 М растворов уротропина и уксусной кислоты, смешивая эти растворы в определенных соотношениях (предварительно на небольших порциях компонентов суммарным объемом 10 мл находят эти соотношения).

Ацетон и диоксан квалификации не хуже "ч".

Комплексон III (ЭДТА), 0,01 М раствор, готовят следующим образом: 3,7224 г препарата $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде, разбавляют водой до 1 л и перемешивают.

Раствор серной кислоты с концентрацией 1,5 М готовят следующим образом: измеряют плотность концентрированного раствора серной кислоты и находят кратность разбавления.

Раствор фона для построения кривых титрования ализаринкомплексона растворами железа (III) готовят соответствующим разбавлением водой 1,5 М раствора серной кислоты. Значение pH приготовленного раствора фона должно совпадать со значением pH рабочего раствора железа.

Ксиленоловый оранжевый, 0,1%-ный водный раствор.

Сульфосалициловая кислота, 10%-ный водный раствор.

6.3. Ход определения

Фотометрическое титрование каждой солью металла проводят при двух концентрациях АК.

При определении с использованием нитрата лантана сначала в ряд стаканов вместимостью 50 мл помещают по 2,5 мл раствора ализаринкомплексона с предполагаемой концентрацией 0,002 М и переменные количества рабочего раствора лантана с концентрацией 0,002 М: 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 и 5,0 мл. Приливают в каждый стакан по 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 5,0 и по 5 мл диоксана или ацетона, тщательно перемешивая после добавления каждого компонента. Содержимое каждого стакана переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и снова переводят в тот же стакан. Измеряют оптическую плотность через 15-20 минут на фотоколориметре ($\lambda_{\text{эфф}} = 540$ нм), используя в качестве раствора сравнения раствор "холостого" опыта, содержащий все реактивы, кроме лантана.

Затем в ряд стаканов вместимостью 50 мл помещают по 1,5 мл 0,002 М раствора ализаринкомплексона и переменные количества изомолярного раствора лантана: 0,5; 0,7; 1,0; 1,3; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 и 6,0 мл. Далее поступают так, как описано в предыдущей серии.

При определении с использованием сульфата железа (III) в ряд стаканов вместимостью 50 мл помещают по 5 мл раствора ализаринкомплексона с предполагаемой концентрацией 0,002 М. В каждый стакан приливают 0,1 мл серной кислоты с концентрацией 1,5 М и по 2,5 мл диоксана. Добавляют переменные количества рабочего раствора железа (III) с концентрацией 0,002 М: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0; 12,5; 15 мл и соответственно переменные количества раствора фона: 14,5; 14,0; 13,5; 13,0; 12,5; 12,0; 11,0; 10,0; 9,0; 8,0; 7,0; 5,0; 2,5; 0 мл, тщательно перемешивая после добавления каждого компонента, содержимое каждого стакана переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляют до метки водой, перемешивают и снова переводят в тот же стакан. Оптимальное значение рН для реакции комплексообразования железа (III) с АК составляет $2,0 \pm 0,2$. Измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ($\lambda_{\text{эфф}} = 490$ нм), используя в качестве раствора сравнения раствор "холостого" опыта, содержащий все реактивы (в том числе 15 мл раствора фона), кроме железа (III).

Затем в ряд стаканов вместимостью 50 мл помещают по 4 мл раствора ализаринкомплексона с предполагаемой концентрацией 0,002 М. В каждый стакан приливают по 0,1 мл серной кислоты с концентрацией 1,5 М и по 2,5 мл диоксана. Добавляют переменные количества рабочего раствора железа (III) с концентрацией 0,002 М: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 мл и соответственно переменные количества раствора фона: 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 мл. Далее поступают как с предыдущей серией. Раствор "холостого" опыта должен содержать все реактивы (в том числе 10 мл раствора фона), кроме железа (III).

Строят кривые фотометрического титрования (кривые насыщения) в координатах оптическая плотность – объем титранта и определяют абсциссу точки эквивалентности экстраполяцией прямолинейных участков каждой кривой до взаимного пересечения.

6.4. Вопросы для самоконтроля

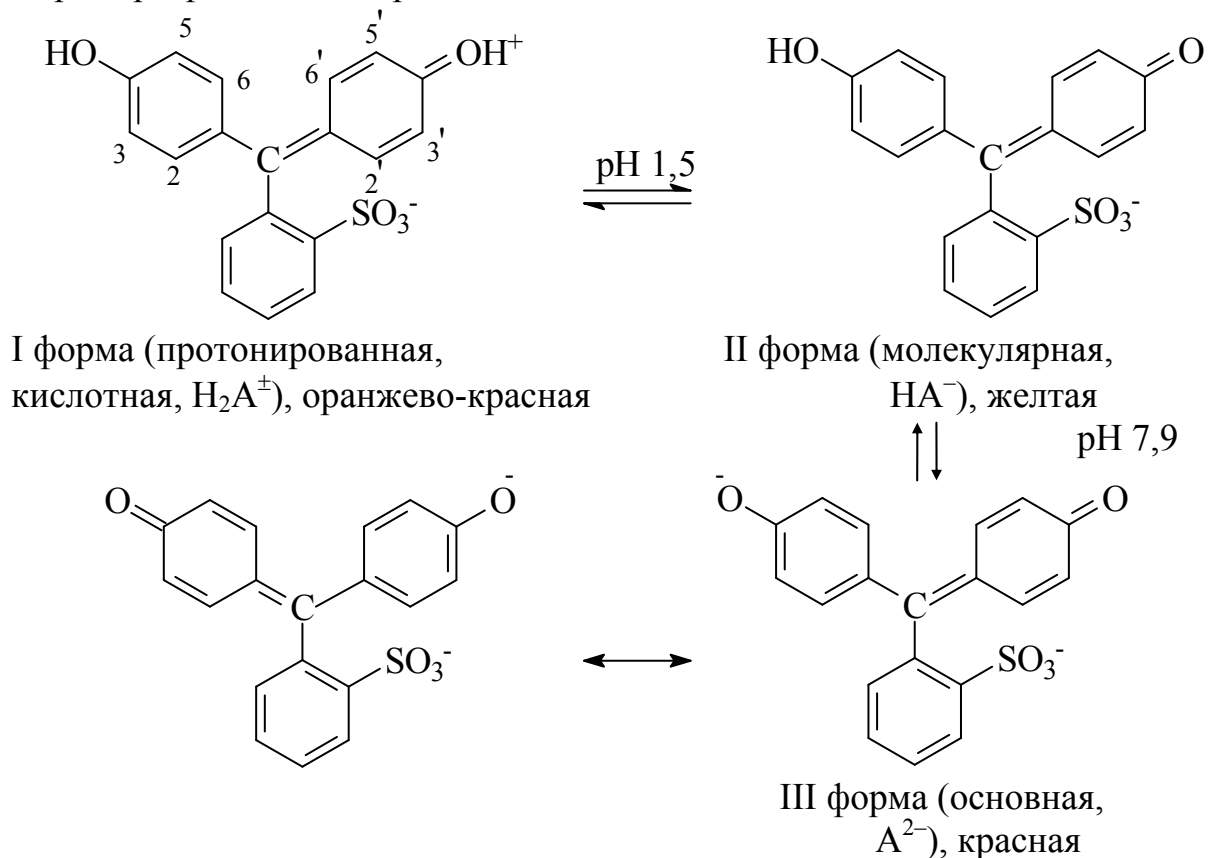
1. Каковы особенности комплексообразования ализаринкомплексоната с солями металлов, строение образующихся комплексов?
2. Как связаны между собой равновесная и общая концентрация участвующих в реакции веществ?
3. В чем отличие условной константы устойчивости комплекса от концентрационной константы?
4. Почему точность количественного титриметрического определения зависит от константы устойчивости комплекса? Какие еще факторы могут влиять?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ ТИМОЛОВОГО СИНЕГО

7.1. Сущность метода

В анализе широко используется группа сульфопфталеиновых индикаторов. Исходным соединением этой группы является феноловый красный (фенолсульфопфталеин). Введением различных заместителей в положения 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6' фенолового красного изменяют протолитические и другие свойства индикаторов.

Структурные изменения, приводящие к изменению окраски, можно показать на примере фенолового красного:



Особенностью тимолового синего (ТС) является смещение протолитических равновесий в щелочную область, что дает возможность изучать ионизацию обеих кислотных групп. Первый переход окраски ТС (из красной в желтую) проявляется в интервале рН $1,2 \div 2,8$, а второй (из желтой в синюю) в интервале рН $8,0 \div 9,6$. Максимумы поглощения индивидуальных форм индикатора (H_2A^+ , HA^- , A^{2-}) находятся соответственно при 550, 430 и 600 нм.

Одним из наиболее популярных и универсальных методов определения pK_a является спектрофотометрический, т.к. он дает возможность работать с миллиграммовыми навесками вещества и позволяет исследовать слабые протолиты. При спектрофотометрическом определении pK_a обычно предполагают, что величины рН известны (например, из потенциометрических измерений), и собственно задачей метода является нахождение концентраций C_A и C_{HA} (для одноосновных кислот). Снимают спектры исследуемого вещества в ряде буферных растворов с различными значениями рН при постоянной ионной силе, постоянной толщине кюветы и постоянной суммарной концентрации HA и A .

Зависимость оптической плотности от рН $A = f(\text{pH})$ является монотонной и имеет одну точку перегиба при $\text{pH}_{1/2} = \text{pK}_a$. Когда рН отличается от pK_a на 2 единицы, в растворе присутствует 99% (по массе) одной формы и 1% другой. Поэтому спектр вещества в любом растворе с $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 2$ можно рассматривать как спектр ионизированной формы A , а спектр вещества в растворе с $\text{pH} \leq \text{pK}_a - 2$ как спектр неионизированной формы HA .

В большинстве случаев спектрофотометрическое определение pK_a выполняют в буферных растворах с концентрацией буфера $0,01 \div 0,10$ М. Так как концентрация исследуемого вещества имеет порядок $10^{-4} \div 10^{-5}$ моль/л, то ионная сила практически полностью определяется составом буферного раствора.

7.2. Необходимые приборы и реактивы

Спектрофотометр либо фотоколориметр КФК-2 или КФК-2МП.

рН-метр-милливольтметр Мультитест ИПЛ-311(111).

Тимоловый синий, 0,04%-й раствор, готовят следующим образом: навеску индикатора массой 0,4000 г растворяют в небольшом количестве воды с добавлением нескольких капель 1 М раствора КОН (NaOH) до появления синей окраски, разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 1 л и тщательно перемешивают.

Соляная кислота, 6 М раствор, готовят соответствующим разбавлением из концентрированной соляной кислоты (пл. 1,19).

Соляная кислота, 4 М и 2 М растворы, готовят соответствующим разбавлением из 6 М HCl.

Едкий натр или едкое кали, 4 М раствор, готовят, растворяя в воде соответствующую навеску NaOH или КОН.

Едкий натр или едкое кали, 2 М и 1 М растворы, готовят соответствующим разбавлением из 4 М раствора щелочи.

Соляная кислота и NaOH, 0,1 М растворы, используют после стандартизации.

Раствор цитрата натрия, 0,1 М, готовят следующим образом: 21,014 г лимонной кислоты в виде моногидрата растворяют в небольшом количестве воды с добавлением 200 мл 1 М раствора NaOH, доводят объем водой в мерной колбе емкостью 1 л.

Цитратные буферные растворы с pH от 1,2 до 6,4 (в соответствии с табл.1).

Раствор тетрабората натрия, 0,05 М, готовят следующим образом: 12,367 г борной кислоты H_3BO_3 растворяют в небольшом количестве воды с добавлением 100 мл 1 М раствора NaOH, доводят объем водой в мерной колбе емкостью 1 л.

Боратные буферные растворы с pH от 7,7 до 11,0 (в соответствии с табл. 2).

Рабочие растворы цитратных и боратных буферных растворов готовят в день употребления разбавлением в 10 раз (с 0,1 М до 0,01 М).

Примечание: Буферные растворы хорошо сохраняются в виде 0,1 М водных растворов. При употреблении их можно разбавлять до 0,01 М и устанавливать требуемые значения pH растворами KOH или HCl с концентрацией 1 М. Буферные растворы нельзя хранить в полиэтиленовой посуде, которая обычно выделяет оптически активный пластификатор.

Таблица 1

Цитратные буферные растворы

pH (18°C)	V _{NaCit} , 0,1 М, мл	V _{HCl} , 0,1 М, мл	pH (18°C)	V _{NaCit} , 0,1 М, мл	V _{HCl} , 0,1 М, мл
1,2	11,1	до 100 мл	3,0	40,3	до 100 мл
1,4	19,3	до 100 мл	4,0	56,0	до 100 мл
1,6	24,6	до 100 мл	pH (18°C)	V _{NaOH} , 0,1 М, мл	V _{NaCit} , 0,1 М, мл
1,8	28,2	до 100 мл	5,0	3,6	до 100 мл
2,0	30,6	до 100 мл	5,4	23,7	до 100 мл
2,2	32,6	до 100 мл	6,4	45,5	до 100 мл

Таблица 2

Боратные буферные растворы

pH (18°C)	V _{NatB} , 0,1 М, мл	V _{HCl} , 0,1 М, мл	pH (18°C)	V _{NaOH} , 0,1 М, мл	V _{NatB} , 0,1 М, мл
7,7	52,4	до 100 мл	9,6	26,8	до 100 мл
8,0	55,9	до 100 мл	10,0	41,0	до 100 мл
8,4	63,0	до 100 мл	11,0	50,0	до 100 мл
8,8	75,5	до 100 мл			
9,2	98,1	до 100 мл			

7.3. Ход определения

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещают 1 мл раствора тимолового синего, разбавляют до метки соответствующим буферным раствором, тщательно перемешивают, переводят в стакан или колбу вместимостью 50 мл и измеряют равновесные значения рН и оптической плотности, используя для измерения оптической плотности аналитические длины волн.

Оптимальной аналитической длиной волны будет та, при которой максимально различаются молярные коэффициенты погашения двух кислотно-основных форм, являющихся сопряженной парой – соответственно H_2A^+ и HA^- ; HA^- и A^{2-} . В данной работе рекомендуется изучать зависимость $A = f(\text{pH})$ при двух аналитических длинах волн, близких к максимальной длине волны обеих форм сопряженной пары. Так, для определения pK_a индикатора по первой ступени можно использовать 550 и 430 нм, а для определения pK_a индикатора по второй ступени – 430 и 600 нм. При работе на КФК-2 следует выбирать светофильтры, максимально близкие к указанным длинам волн.

Полученные оптические плотности растворов индикатора ($A_{\text{H}_2\text{A}}$, A_{HA} и A_{A}) используют в дальнейших расчетах. Во всех вышеприведенных случаях вычисляют pK_a из данных по каждому раствору, пользуясь уравнением:

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \lg \frac{A - A_{\text{HA}}}{A_{\text{A}} - A}.$$

Экспериментальные данные по определению pK_a тимолового синего рекомендуется представлять в виде таблицы, для каждой аналитической длины волны отдельно:

рН	A	$A_{\text{HA}} - A$	$A - A_{\text{A}}$	lgI	$\text{pK}_a = \text{pH} - \lg I$

Затем строят графическую зависимость оптической плотности растворов индикатора от рН $A = f(\text{pH})$ при аналитических длинах волн и вычисляют значения pK_a по первой и второй ступени графическим способом. Средние значения pK_a , полученные расчетным и графическим способом, сравнивают с литературными данными.

7.4. Вопросы для самоконтроля

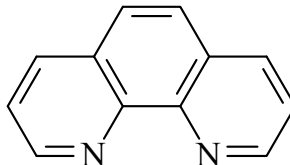
1. Какие структурные изменения в молекуле тимолового синего могут приводить к изменению окраски при диссоциации?
2. Какие сопряженные пары можно выделить в окрашенном растворе?
3. Почему pK_a определяется как $\text{pH}_{1/2}$?
4. Можно ли считать буферную емкость достаточной в условиях данного определения?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (II) С ОРТО-ФЕНАНТРОЛИНОМ

8.1. Сущность метода

1,10-фенантролин (о-фенантролин)



представляет собой органическое основание. Он взаимодействует с ионами Fe^{2+} в широкой области значений pH (2–9) с образованием оранжево-красного катионного хелата. Сам хелатообразующий реагент в виде хлоргидрата образует бесцветные водные растворы.

С использованием о-фенантролина можно определять содержание двухвалентного железа или общее количество железа после восстановления Fe (III) до Fe (II). Для восстановления Fe (III) чаще всего применяют гидроксиламин (в виде соли, хорошо растворимой в воде, т.е. используют гидроксиламин хлоргидрат), который восстанавливает Fe (III) в течение нескольких минут в слабокислой среде (pH 3–4), или же аскорбиновую кислоту, которая лучше действует в более кислых растворах (pH 0–1). Цветную реакцию проводят обыкновенно в ацетатном или цитратном буферном растворах. При использовании ацетата натрия в качестве буферного раствора развитие окраски наблюдается через 10 мин, а при использовании цитрата натрия – через 30 мин. Цитрат рекомендуют в том случае, когда раствор пробы содержит большое количество многовалентных ионов металлов, гидролизующихся в слабокислой среде.

Чувствительность метода с применением о-фенантролина характеризуется молярным коэффициентом поглощения комплекса с железом (II) $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$ при $\lambda_{\text{макс}} = 512$ нм. Растворы не изменяются при хранении в течение длительного времени, а железо (II), связанное в комплекс, устойчиво к окислению. С железом (III) о-фенантролин образует слабоокрашенный зеленовато-синий комплекс ($\lambda_{\text{макс}} = 585$ нм), который превращается со временем в прочный желтый комплекс ($\lambda_{\text{макс}} = 360$ нм).

Орто-фенантролин образует окрашенные комплексы не только с железом, но и рутением, осмием и медью (I). Некоторые двухвалентные металлы (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) образуют с реагентом бесцветные прочные комплексы. Чтобы устранить мешающее влияние посторонних ионов металлов, увеличивают концентрацию реагента или вводят подходящие маскирующие агенты: ЭДТА, цитрат, тартрат, тиогликолевую кислоту и т.д.

Реакцию комплексообразования Fe^{2+} с о-фенантролином можно отнести к типу:



Имеется довольно большое количество фотометрических методов, позволяющих определить стехиометрические коэффициенты химических реакций или состав комплексных соединений.

8.1.1. Метод изомолярных серий (метод Остромысленского-Жоба)

Указанный метод основан на определении такого отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, которое соответствует максимальному выходу образующегося комплексного соединения M_mR_n . Кривая зависимости выхода комплекса (ΔA) от состава раствора характеризуется экстремальной точкой. Такая точка соответствует максимально возможной концентрации комплекса M_mR_n , а ее положение (абсцисса) однозначно связано со стехиометрическими коэффициентами m и n :

$$X_{\text{макс}} = \frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{m + n}; \quad \text{или} \quad X_{\text{макс}} = \frac{C_R}{C_M} = \frac{n}{m}.$$

Для выполнения анализа берут изомолярные растворы металла и реагента и смешивают их в антибатном соотношении (чтобы суммарный объем компонентов оставался постоянным), создают оптимальные значения pH и измеряют оптическую плотность полученных растворов при оптимальной длине волны. Затем строят кривую зависимости выхода комплекса от состава раствора и по ней находят точку экстремума.

8.1.2. Метод молярных отношений (метод "насыщения")

Изучают зависимость оптической плотности растворов комплекса от соотношения концентраций комплексообразующих компонентов, причем концентрацию одного из них поддерживают постоянной, а концентрация второго является переменной и охватывает достаточно широкий диапазон. Строят две графические зависимости, в которых отношению стехиометрических коэффициентов соответствует точка излома на кривой "насыщения".

8.1.3. Метод отношения наклонов (метод Гарвея-Меннинга)

Опыт ставят двумя сериями. В первой серии исходная концентрация реагента сохраняется постоянной и значительно большей, чем концентрация металла, которая берется различной. Во второй серии исходная концентрация металла сохраняется постоянной и значительно большей, чем концентрация реагента, которая берется различной. Таким образом, получают две прямолинейные зависимости $A - C_R$ ($C_M = \text{const}$) и $A - C_M$ ($C_R = \text{const}$). Отношение угловых коэффициентов полученных прямых соответствует отношению стехиометрических коэффициентов.

8.2. Необходимые приборы и реактивы

Фотоколориметр КФК-2МП или КФК-2.

Стандартный раствор железа с концентрацией 0,05 М готовят следующим образом: навеску металлического железа массой 2,7933 г помещают в стакан, рас-

творяют при умеренном нагревании в 50-70 мл смеси соляной и азотной кислот 3:1, кипятят до удаления оксидов азота. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Рабочий раствор железа с концентрацией 0,001 М готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора в мерной колбе вместимостью 200 мл. Используются свежеприготовленным раствором.

Орто-фенантролин, 0,001 М раствор, готовят следующим образом: навеску хлоргидрата $C_{12}H_8N_2HCl \cdot H_2O$ массой 0,2347 г растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Гидроксиламин хлоргидрат, свежеприготовленный 10%-ный раствор.

Натрия ацетат, 25%-ный раствор.

8.3. Ход определения

8.3.1. Метод изомолярных серий

Для выполнения анализа используют 0,001 М растворы Fe (III) и о-фенантролина. В ряд мерных колб вместимостью 25 мл добавляют переменный объем раствора железа, приливают по 1 мл раствора хлоргидрата гидроксиламина, по 1,5 мл раствора ацетата натрия, вводят переменный объем раствора о-фенантролина (суммарный объем обоих комплексообразующих компонентов должен составлять 10 или 15 мл соответственно для первой и второй изомолярной серии), разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов по отношению к воде при выбранном светофильтре и кювете.

Полученные результаты представляют в виде таблицы, а также строят график зависимости оптической плотности от молярных долей реагента или металла в соответствии с тем, какой объем из суммарного 10 или 15 мл приходится на металл и реагент.

$C_M + C_R = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$			$C_M + C_R = 6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$		
Объемы растворов, мл		А	Объемы растворов, мл		А
металл	реагент		металл	реагент	
1,0	9,0		1,0	14,0	
1,5	8,5		2,0	13,0	
2,0	8,0		3,0	12,0	
2,5	7,5		3,5	11,5	
3,0	7,0		4,0	11,0	
4,0	6,0		6,0	9,0	
5,0	5,0		8,0	7,0	
6,0	4,0		10,0	5,0	
7,0	3,0		12,0	3,0	

8.3.2. Метод молярных отношений

В первой серии опытов к 2,5 мл 0,001 М раствора железа (III) в мерных колбах вместимостью 25 мл добавляют по 1 мл раствора хлоргидрата гидроксиламина, 1,5 мл раствора ацетата натрия, вводят переменные объемы 0,001 М раствора о-фенантролина (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0 и 12,5 мл), разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность приготовленных растворов по отношению к чистому растворителю (воде) при выбранном светофильтре и кювете и находят зависимость A от C_R в виде табличных значений. Затем строят график зависимости $A = f(C_R)$.

Во второй серии опытов в ряд мерных колб вместимостью 25 мл вводят переменный объем 0,001 М раствора железа (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 и 5,0 мл), добавляют по 1 мл раствора хлоргидрата гидроксиламина, 1,5 мл раствора ацетата натрия и 10 мл 0,001 М раствора о-фенантролина, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность приготовленных растворов по отношению к чистому растворителю (воде) при выбранном светофильтре и кювете и находят зависимость A от C_M в виде табличных значений. Затем строят график зависимости $A = f(C_M)$.

$C_M = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$			$C_R = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$		
$V_R, \text{ мл}$	$C_R, \text{ М}$	A	$V_M, \text{ мл}$	$C_M, \text{ М}$	A
1,0			0,5		
2,0			1,0		
3,0			1,5		
4,0			2,0		
5,0			2,5		
6,0			3,0		
7,0			3,5		
8,0			4,0		
10,0			5,0		
12,5					

8.3.3. Метод отношения наклонов

Готовят две серии опытов: один набор экспериментальных зависимостей при постоянной концентрации металла и переменной концентрации реагента, другой – при переменной концентрации реагента и постоянной концентрации металла. В каждой из этих двух серий необходимо получить по две зависимости.

Сначала в ряд мерных колб вместимостью 25 мл вводят переменный объем 0,001 М раствора железа (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл), добавляют по 1 мл раствора хлоргидрата гидроксиламина, 1,5 мл раствора ацетата натрия и 12,5 мл 0,001 М раствора о-фенантролина, разбавляют до метки водой и тщательно перемешива-

ют. Через 10 мин измеряют оптическую плотность приготовленных растворов по отношению к воде при выбранном светофильтре и кювете и заносят результат в таблицу, а затем строят графическую зависимость $A = f(C_M)$. Обработывают ее методом наименьших квадратов, получают значение углового коэффициента со своим доверительным интервалом ($b \pm \Delta b$).

Во второй серии в ряд мерных колб вместимостью 25 мл добавляют по 12,5 мл 0,001 М раствора железа, 1 мл раствора хлоргидрата гидроксиламина, 1,5 мл раствора ацетата натрия, вводят переменный объем 0,001 М раствора о-фенантролина (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл), разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность приготовленных растворов относительно воды, находят зависимость $A - C_R$ (при $C_M = \text{const}$), обрабатывают ее методом наименьших квадратов, получают значение углового коэффициента и определяют отношение угловых коэффициентов прямых, полученных при постоянной концентрации металла и реагента.

Затем повторяют тот же эксперимент, добавляя вдвое меньшие объемы металла и реагента. При измерении оптической плотности при выбранном светофильтре возможно изменение толщины поглощающего слоя кюветы.

$C_{\text{const}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$				$C_{\text{const}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$			
$V_M, \text{ мл}$	A	$V_R, \text{ мл}$	A	$V_M, \text{ мл}$	A	$V_R, \text{ мл}$	A
0,5		0,5		0,25		0,25	
1,0		1,0		0,5		0,5	
1,5		1,5		0,75		0,75	
2,0		2,0		1,0		1,0	
2,5		2,5		1,25		1,25	

8.4. Вопросы для самоконтроля

1. Особенности реакции комплексообразования ионов Fe^{2+} с о-фенантролином. Реагенты-восстановители, буферные растворы.

2. Мешающие компоненты при проведении реакции и способы устранения их влияния.

3. Объяснить выбор методов определения состава комплекса. Какие еще методы для этой цели используются и в каких случаях?

4. Какие характеристики комплексного соединения (кроме стехиометрии) можно определить на качественном или количественном уровне, используя экспериментальные данные?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

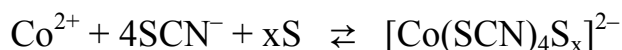
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЬВАТНЫХ ЧИСЕЛ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ СДВИГА РАВНОВЕСИЯ

9.1. Сущность метода

Особенностью комплексообразования в системах ион металла – анионы сильных кислот (в частности, роданид-ионы) является ярко выраженный ступенчатый характер процесса и значительное влияние на состав комплексов и интенсивность их окраски концентрации реагентов и гидрофильных органических растворителей.

Так, в концентрированных растворах роданида (калия, натрия или аммония) ионы кобальта образуют голубое окрашивание, которое практически исчезает при разбавлении раствора вследствие диссоциации комплекса. Добавление ацетона или другого гидрофильного органического растворителя, уменьшающего диэлектрическую постоянную среды и диссоциацию комплекса, вызывает появление голубой окраски. Исследования разных авторов показали, что в голубом растворе преобладает комплекс состава $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, в то время как в растворах с небольшой концентрацией роданид-ионов и в отсутствие ацетона находятся главным образом ионы $[\text{Co}(\text{SCN})]^{+}$ розового цвета. Установлено, что максимальная интенсивность окраски достигается при использовании 50%-ной концентрации ацетона, 10%-ной концентрации роданида и кислотности среды в пределах $0,1 \div 1$ н. HCl ($\varepsilon_{620} = 1,9 \cdot 10^3$).

Равновесие реакции образования роданидного комплекса кобальта в водно-органических средах, т.е. равновесие реакции сольватации роданидного комплекса полярными органическими растворителями можно представить, по-видимому, следующим образом:



Для простоты в этой схеме не отражено взаимодействие компонентов реакций с молекулами воды. На самом деле эти реакции являются не реакциями присоединения, а реакциями замещения, и взаимодействие роданидных комплексов с полярным органическим растворителем, вероятно, протекает как по механизму внутрисферной сольватации, так и по механизму внешнесферной сольватации.

Метод сдвига равновесия применяют чаще всего для исследования состава мооядерных комплексных соединений. Из выражения условной константы устойчивости комплекса MR_n следует, что при постоянной концентрации компонента M относительное изменение степени закомплексованности иона M (сдвиг равновесия) находится в прямой зависимости от равновесной концентрации второго компонента:

$$\lg \frac{[\text{MR}_n]}{[\text{M}]} = n \lg [\text{R}].$$

Полагая пропорциональной зависимость между изменением степени закомплексованности и изменением оптической плотности раствора, это уравнение прямой без упрощающих допущений можно записать в такой форме:

$$\lg \frac{A}{A_{\text{пр}} - A} = n \lg[R].$$

Для определения стехиометрического коэффициента по данным измерения оптической растворов с постоянной концентрацией компонента М и переменной концентрацией компонента R (в данном случае органического растворителя) строят график в соответствующих координатах, по наклону которого и определяют значение n ($n = \operatorname{tg} \alpha$, где α – угол наклона прямой).

Если опыты проводить в условиях большого избытка переменной концентрации реагента R, когда разницей между общей и равновесной концентрацией реагента можно пренебречь, то зависимость для определения стехиометрического коэффициента можно получать от общей молярной концентрации C_R .

Метод сдвига равновесия широко применяется не только при изучении сольватации, но также для определения состава одноядерного комплекса при ступенчатом комплексообразовании. Целый ряд вариантов метода сдвига равновесия используется в качестве самостоятельных методов определения состава.

9.2. Необходимые приборы и реактивы

Спектрофотометр либо фотоэлектроколориметр КФК-2 или КФК-2МП.

Стандартный раствор кобальта с концентрацией 1 мг/мл готовят следующим образом: навеску 4,7698 г сульфата кобальта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в воде с добавлением 2 мл концентрированной серной кислоты, полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор кобальта с концентрацией 0,2 мг/мл готовят из стандартного раствора кобальта соответствующим разбавлением его водой в день употребления.

Роданид калия, 50%-ный раствор.

Соляная кислота, 4 н. раствор.

Ацетон, аналитической степени чистоты.

9.3. Ход определения

В ряд мерных колб вместимостью 25 мл вводят последовательно, перемешивая после добавления каждого реактива, 1,5 мл рабочего раствора кобальта, 2 мл 4 н. раствора HCl , 5 мл 50%-ного раствора KSCN и 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 12,0 и 13,0 мл ацетона, разбавляют до метки водой, тщательно перемешивают и измеряют оптические плотности растворов относительно раствора "холостого" опыта, содержащего все реактивы, кроме ацетона, при $l = 3$ см, $\lambda_{\text{эфф}} = 600$ нм.

Одновременно измеряют оптическую плотность раствора "холостого" опыта по отношению к воде.

Строят кривую "насыщения" в координатах $A - V_{\text{ацетона}} (V_s)$ и находят предельные значения оптической плотности. В случае необходимости отдельные точки кривой "насыщения" или всю кривую повторяют. Для построения бисога-

рифмической прямой проводят обработку полученных экспериментальных данных в соответствии с требованиями таблицы, где A_x и A_0 - значения оптической плотности до насыщения и в условиях насыщения соответственно.

Молярную концентрацию ацетона C_s вычисляют по формуле

$$C_s = \frac{V \cdot d \cdot 1000}{M \cdot 25},$$

где V – объем ацетона, мл;

d – плотность ацетона, г/см³ ($d_{20} = 0,7908$);

M – молекулярная масса ацетона ($M = 58,08$).

Поскольку молярная концентрация ацетона существенно превышает молярную концентрацию роданида кобальта, нет необходимости дополнительно рассчитывать равновесную концентрацию органического растворителя для расчета билогарифмической зависимости.

Билогарифмическая зависимость степени закомплексованности металла от концентрации ацетона

V_s , мл	C_s , М	A_x	$A_0 - A_x$	$\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$	$\lg C_s$

По данным таблицы строят график зависимости $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ от $\lg C_s$ и находят точные значения тангенсов углов наклона прямолинейных участков билогарифмической кривой, представленных уравнением $y = a + bx$, методом наименьших квадратов. Угловой коэффициент и представляет собой стехиометрический коэффициент n , в данном случае – сольватное число.

9.4. Вопросы для самоконтроля

1. Особенности окрашивания комплексов в системе кобальт-роданид в водной среде и водно-органических средах.

2. Влияние диэлектрической проницаемости среды на существование кобальто-роданидных комплексов различного состава в системе вода – гидрофильный органический растворитель.

3. Объясните выбор метода определения сольватного числа комплекса; какие еще методы можно предложить для этой цели и в каких случаях?

4. Какие характеристики комплексного соединения (кроме стехиометрии) можно определить на качественном или количественном уровне, используя экспериментальные данные?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак, пер. с пол. А.В. Гармаша. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
2. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – М.: Химия, 1986. – 431 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия: лабораторный практикум / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
4. Берштейн, И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 200 с.
5. Индикаторы / Под ред. Э.Бишопа. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.; Т.2. 418 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1.....	5
Прямое фотоколориметрическое определение содержания кремния в стали с использованием кремнемолибденовой гетерополикислоты.	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.....	8
Фотометрическое определение салициловой кислоты или ее производных в лекарственных препаратах методом добавок.	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.....	10
Использование метода добавок для фотометрического определения железа (III) в солях никеля.	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.....	12
Определение никеля дифференциальным фотометрическим методом с использованием диметилглиоксима и окислителя.	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5.....	14
Определение фторида с ализаринкомплексонатом лантана методом двухволновой спектрофотометрии	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6.....	17
Определение содержания основного вещества в товарных препаратах органических реагентов и условных констант устойчивости продуктов реакций фотометрическим титрованием	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7.....	21
Спектрофотометрическое определение констант ионизации	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8.....	25
Определение состава комплексного соединения железа (II) с орто-фенантролином	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9.....	30
Определение сольватных чисел роданидного комплекса кобальта методом сдвига равновесия	
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	33